

## 論 文

### 多角バレルスパッタリング法で調製した Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒における 熱自立 CO<sub>2</sub> メタン化反応の検討

井上 光浩<sup>1)</sup>、中島 裕典<sup>2)</sup>、阿部 孝之<sup>1)</sup>

1) 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

2) 九州大学大学院工学研究院機械工学部門  
〒819-0395 福岡市西区元岡 744

### Thermally Self-sustaining CO<sub>2</sub> Methanation Reaction on Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Mitsuhiro Inoue<sup>1)</sup>, Hironori Nakajima<sup>2)</sup>, Takayuki Abe<sup>1)</sup>

1) Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research,  
University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

2) Department of Hydrogen Energy Systems, Graduate School of Engineering,  
Kyushu University  
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 810-0395, Japan

(Received March 27, 2020 ; accepted August 7, 2020)

#### Abstract

Thermally self-sustaining CO<sub>2</sub> methanation reaction was investigated using highly active TiO<sub>2</sub>-supported Ru (Ru/TiO<sub>2</sub>) catalysts prepared by the polygonal barrel-sputtering method. The experiments were conducted using a lab-scale reactor covered with an inner heater for the direct heating + a thermal insulator and an outer heater for the simulation of outside temperature + a thermal insulator. When the CO<sub>2</sub> methanation was carried out by setting the inner and outer heater temperatures at 180 and 90 °C, respectively, the reaction temperature was increased from 183.6 °C to 191.1 and 195.6 °C by increasing the flow rate of a feeding CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> gas (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ratio = 1/4 vol./vol.) from 6.7 ml/min to 35.0 and 54.7 ml/min. According to this result, the thermally self-sustaining reaction was evaluated by supplying the CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> gas at 50 ml/min. At the outer heater temperature of 180 °C, the reaction temperature was stable at 230 °C

for over 6 h after the inner heater of 180 °C was switched off at 40 min. Similar result was obtained at the outer heater temperature of 170 °C, and the reaction temperature was kept at 210 °C. However, under the outer heater temperature conditions of  $\leq 160$  °C, the reaction temperature after switching off the inner heater was rapidly decreased and the stable temperature trend was not observed. It is noted that the thermal transfer simulation based on the lab-scale experimental conditions presented possibility of the thermally self-sustaining reaction without the external heating using a thermal insulator having the thermal conductivity of  $8.12 \times 10^{-3}$  W/(m K). However, this conductivity was  $<1/10$  time of conventional thermal insulators. In contrast, the simulation for a large-scale reactor indicated that a cooling needs to keep a constant reaction temperature of 250 °C under the flow rate conditions of CO<sub>2</sub>: 250 ml/in and H<sub>2</sub>: 1000 ml/min. This result implies that for our catalysts, the thermally self-sustaining reaction without both the external heating and the insulators can be achieved by increasing the heat of reaction due to the high flow rates of the reactant gases.

## 1. 緒言

近年、世界規模で問題視されている地球温暖化は、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の排出量増加が主因に挙げられている。そのため、2016年には世界レベルでCO<sub>2</sub>排出量削減目標を定めたパリ協定が発効され、我が国も2030年までに26%（2013年比）、2050年までに80%のCO<sub>2</sub>排出量を削減する目標を掲げ、この協定の批准を目指している。このような背景に従い、現在、様々の分野でCO<sub>2</sub>排出量削減に向けた取り組みが検討されている。その一つとして、排出されたCO<sub>2</sub>を回収し、地中に埋め込むCarbon dioxide capture and storage (CCS) システム[1,2]の実証試験が行われているが、このシステムは安全性の観点から適用地に制限があり、特に地震大国の我が国では実用化に向けたハードルが高い。また、本システムではCO<sub>2</sub>が地下数千メートルの岩盤内に貯留されるため、高額な建設費や運用費が必要であり、高コストである。これに対し、最近、Carbon dioxide capture and utilization (CCU) 技術が注目されている[3,4]。この技術ではCO<sub>2</sub>から有益な物質を製造することが可能であり、CO<sub>2</sub>排出量の削減とリサイクルを両立する。また、設置場所に制限がなく、且つ、CCSより低コストである。

CO<sub>2</sub>メタン化反応 ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) [3-12]は代表的なCCU技術の一つである。この反応では排ガスから天然ガスであるメタンを製造する。そのため、CO<sub>2</sub>排出量の削減だけでなく、我が国のエネルギーセキュリティの面でも重要な役割を果たす。また、製造したメタンはクリーンな次世代エネルギーである水素の製造にも使用でき[13,14]、本技術を水素キャリアシステムに適用することも可能である。このような利点から、CO<sub>2</sub>メタン化反応は国内外で注目されており、実用化に向けた検討が活発に行われている[8-12]。

一方、上記のメタン化反応は発熱反応であり、この熱を利用すれば、外部からの熱供給が不要な熱自立反応が可能である。この点に関し、従来法（ウェット法）で調製した触媒を使用した場合、反応効率を上げるために高温（ $>300^\circ\text{C}$ [11,12]）が必要である。そのため、熱平衡の観点から、一段階で100%収率のメタンを得ることができない。それ故、未反応のCO<sub>2</sub>をメタンに変換するために、反応が始まる温度以上（ $>200^\circ\text{C}$ ）に加熱した反応塔が更に必要であり[15]、外部からの

熱供給が避けられない（新たに CO<sub>2</sub> を排出）。これに対し、最近、外部からの熱供給が不要なシステムとして、供給ガスに酸素を混合し、水素の一部を燃焼させて反応を行う手法が報告されている[16]。しかし、この方法では爆発の危険が伴い、安全性に課題が残る。

そこで我々は、独自に開発した「多角バレルスパッタリング法」と呼ぶ新規微粒子表面修飾法で調製した高活性 CO<sub>2</sub> メタン化反応用 Ru 担持 TiO<sub>2</sub> (Ru/TiO<sub>2</sub>) 触媒に注目した[17,18]。本触媒では室温付近から反応が始まり、200℃以下でメタン収率は 100%に達する[17]。それ故、多段階の反応塔を必要とせず、反応温度も低温であることから、反応熱を適切にコントロールすれば、外部加熱が不要な熱自立反応（新たな CO<sub>2</sub> 排出なし）が期待できる。このような観点を基に、本研究では多角バレルスパッタリング法で調製した高活性 Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒における熱自立反応の基礎的知見を得ることを目的として、本触媒を用いたラボスケールでの検討とシミュレーションによる熱自立反応の検証を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製[17]

試料の調製には、ターゲットとして Ru 板（純度：99.9 %、50 × 100 mm、豊島製作所）を使用した。担体にはアナターゼ構造の TiO<sub>2</sub> 微粒子（ST-41、平均粒径：300 nm、石原産業）を用い、使用前には水分による凝集を防ぐために、180℃で乾燥した。試料の調製は以下のように行った[17]。TiO<sub>2</sub> 微粒子（3 g）を 8 角バレルに投入し、真空チャンバー内に導入した。ターゲットは下向きに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いてチャンバー内を真空排気した。圧力が  $8.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下に達した後、Ar ガス（純度：99.9999%）をチャンバー内に供給し、高周波出力：100 W、Ar ガス圧：0.8 Pa の条件で 2 時間スパッタリングを行った（加熱なし）。この時、TiO<sub>2</sub> 微粒子の一次粒子への粉碎と攪拌を目的に、バレルを振り子動作（振幅：±75°、速度：4.3 rpm）させた。スパッタリング後、N<sub>2</sub> ガス（純度：99.99 %）を真空チャンバーに導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

### 2.2 熱自立反応の検討

熱自立反応は固定床流通式反応装置（Figure 1）を用いて、以下のように検討した。1.5～2 g の試料を導入した反応管（内径：1 cm、触媒層の上下には保温用として蓄熱材（Amatech-HS600、高純度化学）を充填）を加熱用のリボンヒーター（以降、内部ヒーターと表記）で覆い、その上から断熱テープを巻いた。また、外気温を模擬するために、この反応管にリボンヒーター（以降、外部ヒーターと表記）と断熱テープを更に巻いた。続いて、Ar パージにより反応管内の酸素を除去した後、90℃に加熱した CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合ガス（組成比：CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/4 vol./vol.）を導入しながら、内部、及び外部ヒーターを 180℃に設定して反応を開始した。40 分後、内部ヒーターを切ると同時に外部ヒーター温度を変更した。なお、熱

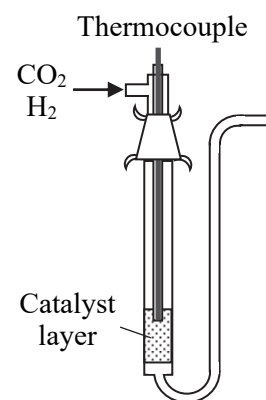


Figure 1 Schematic illustration of CO<sub>2</sub> methanation reactor.

自立反応は、内部ヒーター切断後、反応が外部ヒーター以上の温度で安定に進行するかで評価し、反応温度はデータロガーに繋いだ熱電対を触媒層に挿入することで測定した。

熱自立反応は有限要素法汎用ソフトウェア COMSOL Multiphysics (COMSOL) を用いた熱伝達シミュレーションでも評価した。反応管における多化学種の拡散については Stefan-Maxwell 方程式、多孔質内流体 (触媒部) には Brinkman 方程式、非多孔質内流体に関しては Navier-Stokes 方程式、伝熱計算には熱伝導方程式 (熱伝導)、Stefan-Boltzmann 則 (断熱材外側表面の熱輻射)、及び実験式 (断熱材外側表面の自然対流) を適用し、以下のデータを用いて計算を行った。

・ 反応熱 :  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H_{493\text{K}} = -174 \text{ kJ/mol}$

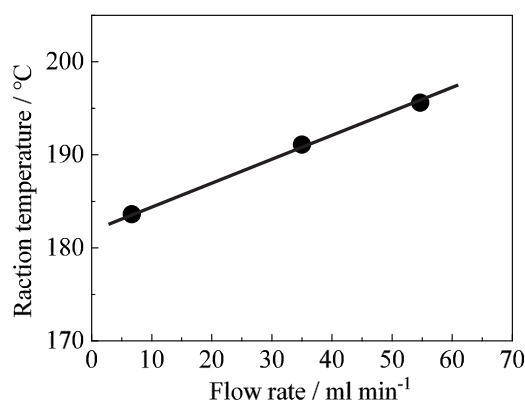
・ 反応速度式 :  $-(dp_{\text{CO}_2}/dt) = A \exp(-E_a/RT) \times [(p_{\text{CO}_2})^n (p_{\text{H}_2})^{4n} - (p_{\text{CH}_4})^n (p_{\text{H}_2\text{O}})^{2n} / (K(T))^n]$  [19]

( $p$ : 各ガス圧、 $A$ : 頻度因子、 $E_a$ : 活性化エネルギー (= 60 kJ/mol [20])、 $R$ : 気体定数、 $T$ : 温度、 $n$ : 反応次数 (= 0.305 [19])、 $K(T)$ : 反応速度係数)

### 3. 結果

#### 3.1 反応温度に及ぼす供給ガス流速の影響

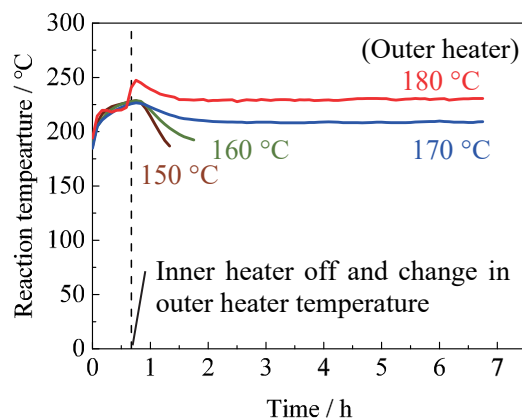
熱自立反応の評価に先立ち、反応温度に及ぼす供給ガス流速の影響を評価した。Figure 2 は内部、及び外部ヒーターを 180°C、90°C に設定して測定した供給ガス流速と反応温度の関係を示す (触媒層の上下には蓄熱材の代わりにガラスウールを充填)。6.7 ml/min のガス流速において、反応温度は内部ヒーターより高い 183.6°C であった。流速を 35.0 ml/min にすると、反応温度は 191.1°C に増加した。54.7 ml/min の流速では反応温度が更に上昇し、195.6°C の値が得られた。これらの温度上昇は  $\text{CO}_2$  メタン化反応の反応熱に由来し、その熱量は流速とともに増加すると考えられる。この結果を基に、以降は供給ガス流速を 50 ml/min に設定し、検討を行った。



**Figure 2** Relationship between reaction temperature and flow rate of  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  gas ( $\text{CO}_2/\text{H}_2$  ratio = 1/4 vol./vol.) (inner heater: 180°C, outer heater: 90°C).

#### 3.2 熱自立反応の評価

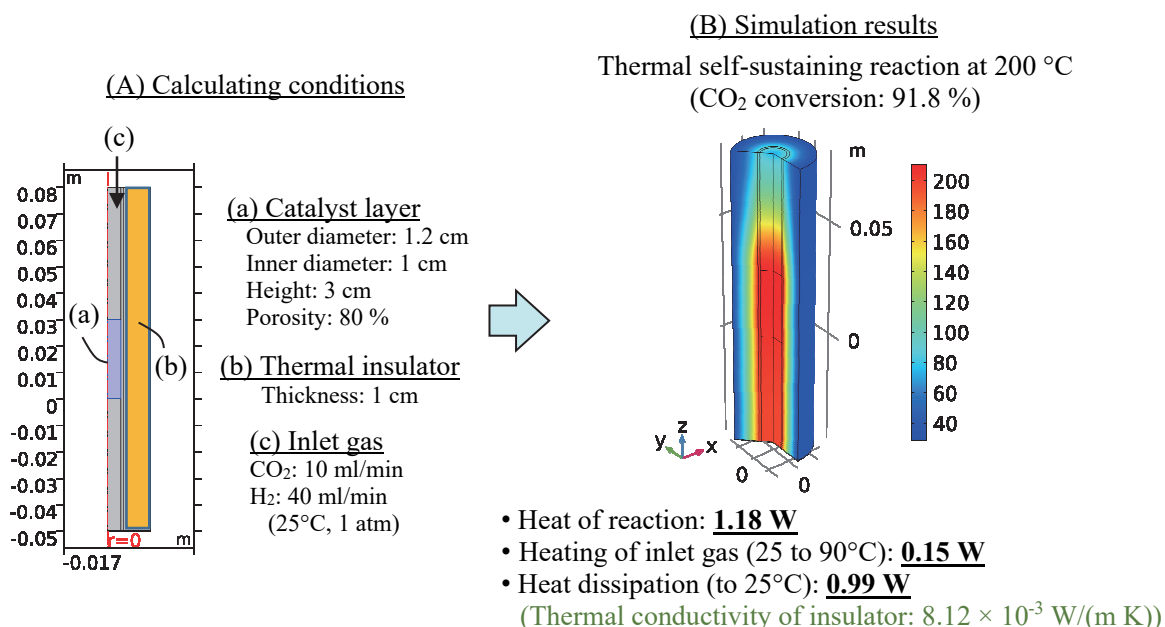
続いて、熱自立反応の評価を行った。Figure 3 は反応温度の経時変化を示す。外部ヒーターが 180°C の場合、内部ヒーターを 180°C に設定した反応塔に  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  ガスを供給すると、温度は 180°C から徐々に上昇した。40 分後に内部ヒーターを切ると、反



**Figure 3** Time-course reaction temperature measured by supplying  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  gas ( $\text{CO}_2/\text{H}_2$  ratio = 1/4 vol./vol.). All reactions were started by setting the inner and outer heater temperatures at 180°C. After 40 min, the inner heater was switched off and the outer heater temperature was set at 150–180°C.

応温度は若干低下したが、1 時間以降は外部ヒーター温度より 50°C 高い 230°C 付近で安定に推移した。一方、170°C の外部ヒーター温度では、内部ヒーター切断後の反応温度は 180°C の結果に比べ、低下した。しかし、その値は外部ヒーター以上であり、約 210°C の温度で反応が 6 時間以上維持された。160、150°C の外部ヒーター温度に関しては、内部ヒーターを切った直後から反応温度が徐々に低下し、安定した温度で反応を維持できなかった。これらの結果は、外気温が 170°C 以上であれば、反応熱を利用した熱自立反応が可能であることを示しているが、実用の観点で見れば、先に述べた従来触媒の加熱温度 (200°C 以上[15]) より低温であるものの、本実験条件では外部からの熱供給が必要であることがわかる。

更に、外部からの熱供給がない熱自立運転の可能性を検証するために、COMSOL Multiphysics を用いて伝達シミュレーションを行った。この計算では、Figure 4(A)に示すように、ラボスケール実験を基に、外径：1.2 cm、内径：1 cm の石英管に、Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒を流れ方向に 3 cm の長さで充填した反応管 (空隙率：80 %) を断熱材 (厚さ：1 cm) で被覆した領域を計算領域とした軸対称モデルを構築した。供給ガス流速は 50 ml/min (CO<sub>2</sub>：10 ml/min、H<sub>2</sub>：40 ml/min、ガス温度：25°C、ガス圧：1 atm) に設定し、断熱材外表面に存在する 25°C の空気に熱輻射、並びに自然対流により管内の熱が交換される条件で計算を行った。シミュレーション結果を Figure 4(B)に示す。定常時において、CO<sub>2</sub> 転化率 (=メタン収率) が 91.8% に達すると、触媒層付近の温度は約 200°C に上昇する。この時、1.18 W の反応熱が生成しており、ガス加熱 (25°C → 90°C) に使用される熱量 (0.15 W) を加味すると、0.99 W の反応熱が外気に放熱されれば、外部からの熱供給が不要な熱自立反応が達成できる (熱自立温度：200°C)。しかし、上記した条件で放熱するには  $8.12 \times 10^{-3} \text{ W/(m K)}$  の熱伝導度を持つ断熱材が必要であり、この熱伝導度は通常の断熱材の 1/10 以下である (例：ガラスウール  $3.2 \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ W/(m K)}$ 、石膏  $2.2 \sim 3.6 \times 10^{-1} \text{ W/(m K)}$ 、発砲プラスチック  $2.1 \sim 4.2 \times 10^{-2} \text{ W/(m K)}$ )。



**Figure 4** Thermal transfer simulation by COMSOL Multiphysics (A: calculating conditions, B: simulation results).

一方、我々が所有する内径: 3 cm、高さ: 7.5 cm の反応装置を基に、大流量下 ( $\text{CO}_2$ : 250 ml/min、 $\text{H}_2$ : 1000 ml/min) でシミュレーションを行うと、 $\text{CO}_2$  転化率が 97.8% の場合、31.5 W の熱が発生した。この時、ガス加熱 (4.8 W) を除く 24.7 W の熱量を冷却により適切に除熱すれば、熱自立反応が達成できることがわかった (反応温度: 250°C)。この結果は、多角バレルスパッタリング法で調製した高活性 Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて大流量下で反応を行えば、反応熱の増加により、外部加熱だけでなく、断熱材も不要な熱自立反応システムを構築できることを示唆している。従って、今後はスケールアップした反応装置を用いて大流量下で検討を行い、外部加熱が不要な熱自立反応の実現を目指す。

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法で調製した高活性  $\text{CO}_2$  メタン化反応用 Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、熱自立反応の検討をラボスケールで行った。反応温度は供給ガス流速の増加とともに上昇し、54.7 ml/min では 195.6°C の反応温度が得られた (内部ヒーター: 180°C、外部ヒーター: 90°C)。この結果を基に、50 ml/min のガス流速条件で内部、及び外部ヒーターを 180°C に設定して反応を開始し、40 分後に内部ヒーターを切ると同時に外部ヒーター温度を変化することで熱自立反応を検討した。その結果、本条件では外気温が 170°C 以上であれば、200°C 以上で熱自立反応が達成できるが、これは外部からの熱供給が必要であることを意味する。一方、熱伝達シミュレーションでは、上記したラボスケールの実験条件でも外部加熱のない熱自立反応が可能であることが明示された。しかし、この場合、断熱材には通常の 1/10 以下に相当する  $8.12 \times 10^{-3}$  W/(m K) の熱伝導度が必要であった。なお、スケールアップした反応塔を基に大流量下でシミュレーションを行うと、除熱が必要なほど反応熱が生成し、外部加熱、及び断熱材が不要な熱自立反応システムを構築できることが明らかとなった。この結果に従い、今後は反応塔をスケールアップし、大流量下で検討を行うことで、外部加熱が不要な熱自立反応の実現を目指す。

#### References

- [1] A. Gasparini, A. Sainz-García, F. Grandia and J. Bruno, *Int. J. Greenh. Gas Con.* **47** (2016) 38.
- [2] C.J. Wareing, M. Fairweather, S.A.E.G. Falle, R.M. Woolley and A.M.E. Ward, *Int. J. Greenh. Gas Con.* **54** (2016) 716.
- [3] M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox and N. Mac Dowell, *Energy Environ. Sci.* **11** (2018) 1062.
- [4] E.I. Koytsoumpa, C. Bergins and E. Kakaras, *J. Supercrit. Fluids* **132** (2018) 3.
- [5] X. Wang, H. Shi, J.H. Kwak and J. Szanyi, *ACS Catal.* **5** (2015) 6337.
- [6] P. Panagiotopoulou and X.E. Verykios, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 5058.
- [7] J. K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti, C. Meneghini, G. Iucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi and

- R. Sisto, *J. CO<sub>2</sub> Util.* **23** (2018) 200.
- [8] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A.M. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert and T. Kolb, *Renew. Energ.* **85** (2016) 1371.
- [9] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar and D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **40** (2015) 4285.
- [10] S. Matthischke, S. Roensch and R. Güttel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57** (2018) 6391.
- [11] M. Bailera, P. Lisbona, L.M. Romeo and S. Espatolero, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **69** (2017) 292.
- [12] I. Rubner, A.J. Berry, T. Grofe and M. Oetken, *J. Chem. Educ.* **96** (2019) 248.
- [13] M.S. Cellek and A. Pınarbaşı. *Int. J. Hydrogen Energy* **43** (2018) 1194.
- [14] T. Bacquart, K. Arrhenius, S. Persijn, A. Rojo, F. Auprêtre, B. Gozlan, N. Moore, A. Morris, A. Fischer, A. Murugan, S. Bartlett, G. Doucet, F. Laridant, E. Gernot, T. E. Fernández, C. Gómez, M. Carré, G. De Reals and F. Haloua, *J. Power Sources* **444** (2019) 227170.
- [15] 日立造船株式会社公開特許「ガス生成装置及びガス生成方法」（特開 2019-76860、平成 29 年 10 月 26 日）
- [16] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuk, M. Sudoh and R. Watanabe, *Chem. Lett.* **48** (2019) 196.
- [17] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [18] S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo and T. Abe, *Appl. Catal. A Gen.* **470** (2014) 405.
- [19] N. Engelbrecht, S. Chiuta, R.C. Everson, H.W.J.P. Neomagus and D.G. Bessarabov, *Chem. Eng. J.* **313** (2017) 847.
- [20] A. Shima, M. Sakurai, Y. Sone, M. Ohnishi, A. Yoneda and T. Abe, *Int. J. Microgravity Sci.* **30** (2013) 86.